

4

**Acylphosphine oxide compounds and their use**

**Patent number:** EP0073413  
**Publication date:** 1983-03-09  
**Inventor:** HENNE ANDREAS DR; HESSE ANTON DR; JACOBI  
MANFRED DR; SCHORNICK GUNNAR DR; VYVIAL  
RUDOLF; HOLOCH KLAUS DR  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C07F9/53; C08F2/50; C08K5/53; G03C1/68; G03F1/02  
- **european:** C07F9/53A9; C08F2/50; C08K5/5397; G03F7/029  
**Application number:** EP19820107509 19820818  
**Priority number(s):** DE19813133419 19810824

**Also published as:**

US4447520 (A1)  
JP58077890 (A)  
FI822872 (A)  
ES8400448 (A)  
EP0073413 (A3)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

EP0007086  
EP0007508

Report a data error he

Abstract not available for EP0073413

Abstract of corresponding document: **US4447520**

Acylphosphine oxides of the general formula where R1 is methyl or ethyl, R2 is a branched or straight-chain alkyl radical or chlorine, alkoxy or hydrogen, R3 and R4 are identical or different, and are each alkyl, alkoxy, alkylthio or chlorine and R5 is hydrogen, chlorine, alkoxy, alkylthio or alkyl, may be used as photoinitiators in photopolymerizable materials.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (Uspte)

4

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 073 413**  
**A2**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82107509.0

(22) Anmeldetag: 18.08.82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 F 9/53, C 08 F 2/50,**  
**C 08 K 5/53, G 03 C 1/68,**  
**G 03 F 1/02**

(30) Priorität: 24.08.81 DE 3133419

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.03.83  
Patentblatt 83/10

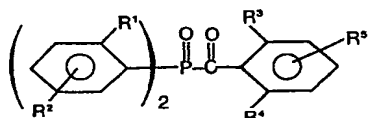
(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**  
**Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder: **Henne, Andreas, Dr., Bruesseler Ring 34,**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder: **Hesse, Anton, Dr., Peter-Nickel-Strasse 15,**  
**D-6940 Weinheim (DE)**  
Erfinder: **Jacobi, Manfred, Dr., Heidelberger Ring 32 B,**  
**D-6710 Frankenthal (DE)**  
Erfinder: **Schomick, Gunnar, Dr.,**  
**Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-6719 Neuleiningen (DE)**  
Erfinder: **Vyvial, Rudolf, Alwin-Mittasch-Platz 11,**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**  
Erfinder: **Holoch, Klaus, Dr., Virchowstrasse 4,**  
**D-6712 Bobenheim-Roxheim (DE)**

(54) Acylphosphinoxidverbindungen und ihre Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft Acylphosphinoxide und ihre Verwendung. Diese Acylphosphinoxide weisen die allgemeine Formel



auf, wobei

R<sup>1</sup> für eine Methyl- oder Ethylgruppe,  
R<sup>2</sup> für eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe,  
ein Chloratom, eine Alkoxygruppe oder ein Wasserstoffatom stehen,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> untereinander gleich oder verschieden sind  
und für eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe oder ein Chloratom und

R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Alkoxy- oder Alkylthiogruppe oder eine Alkylgruppe stehen.

Die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxide werden als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen verwendet.

EP 0 073 413 A2

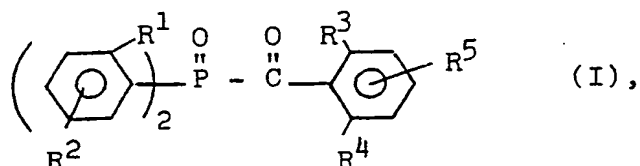
Acylphosphinoxidverbindungen und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinoxid-  
verbindungen und ihre Verwendung als Photoinitiatoren in  
5 photopolymerisierbaren Massen, wie Überzugsmittel, Lacke,  
Druckfarben, ungesättigte Polyesterformmassen sowie Auf-  
zeichnungsmaterialien.

Aus den DE-OS 28 30 927, 29 09 994, sowie den europäischen  
10 Patentanmeldungen Nr. 7086 und 7508 sind bereits Acylphos-  
phinoxidverbindungen und ihre Verwendung als Photoinitia-  
toren bekannt. Nach DE-OS 29 09 994 lassen sich auch  
pigmentierte Lackfilme mit Hilfe der dort beschriebenen  
Acyldiphenylphosphinoxidverbindungen mit UV-Licht härten.  
15 Für die Härtung von Druckfarben und pigmentierten Lacken  
besteht jedoch ein Bedarf an Photoinitiatoren, die die  
Lichthärtung in noch dickeren Schichten erlauben als die  
in der DE-OS 29 09 994 beschriebenen Verbindungen.

20 Überraschend wurde gefunden, daß sich pigmentierte Lacke  
und Druckfarben in höheren Schichtdicken mit solchen Acyl-  
diphenylphosphinoxiden härten lassen, die in 2-Stellung  
der phosphorständigen Phenylringe einen Methyl- oder  
Ethyl-Substituenten tragen. Zusätzliche Substituenten im  
25 Phenylkern verändern diese Wirkung nicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Acylphosphin-  
oxide der allgemeinen Formel (I)



wobei

$R^1$  für eine Methyl- oder Ethylgruppe,

$R^2$  für eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Chloratom, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom stehen,

$R^3$  und

$R^4$  untereinander gleich oder verschieden sind und für eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Chloratom und

$R^5$  für ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung der Acylphosphinoxide der allgemeinen Formel (I) als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen, z.B. für Überzugsmittel, Lacke, Druckfarben sowie zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen auf Basis ungesättigter Polyesterharze, wobei diese Acylphosphinoxide gegebenenfalls auch in Kombination mit sekundären oder tertiären Aminen, anderen Photoinitiatoren oder Initiatoren für die thermische Polymerisation eingesetzt werden können.

Bevorzugt ist der durch  $R^1$  und  $R^2$  substituierte Phenylring ein 2-Methylphenyl- oder ein 2,5-Dimethylphenylring. Bei dem durch  $R^3$  bis  $R^5$  substituierten Phenylring handelt es sich vorzugsweise um einen 2,6-Dimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Bis(methylthio)phenyl-, einen 2,6-Dimethyl-4-tert.-butylphenyl- oder einen 2,6-Dimethyl-4-octylphenylrest.

Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen seien genannt:

2,4,6-Trimethylbenzoyl-bis(o-tolyl)phosphinoxid

2,6-Dimethoxybenzoyl-bis(o-tolyl)phosphinoxid

5 2,6-Dichlorbenzoyl-bis(o-tolyl)phosphinoxid

2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-bis(o-tolyl)phosphinoxid

2,6-Dimethyl-4-octyl-bis(o-tolyl)phosphinoxid

2,4,6-Trimethylbenzoyl-bis(2,5-dimethylphenyl)phosphinoxid

2,6-Dimethoxybenzoyl-bis(2,5-dimethylphenyl)phosphinoxid

10 2,4,6-Trimethylbenzoyl-bis(2,3-dimethylphenyl)phosphinoxid

2,6-Dichlorbenzoyl-bis(2,5-dimethylphenyl)phosphinoxid

2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-bis(2,5-dimethylphenyl)phosphinoxid.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen kann in ähnlicher Weise wie in DE-OS 29 09 994 beschrieben, erfolgen. Die Herstellung der dazu erforderlichen Bis-(o-alkylphenyl)-alkoxyphosphine ist beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 31 02 344.4 beschrieben.

20

Die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen eignen sich besonders gut als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen für Überzüge, Lacke, Druckfarben und Aufzeichnungsmaterialien. Sie sind hinsichtlich der Vergilbung der so erhaltenen Lacke bzw.

25

30 Überzüge bekannten Photoinitiatoren, z.B. dem aus der DE-AS 22 61 383 bekannten Benzildimethylketal, weit überlegen. Bei der Härtung von pigmentierten Schichten lassen sich mit den erfindungsgemäßen Verbindungen dickere Lackfilme aushärten als mit den in der DE-OS 29 09 994 beschriebenen Acylphosphinoxidverbindungen.

35

Die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen sind außerdem sehr vorteilhaft als Photoinitiatoren für die Lichthärtung von styrolischen Polyesterharzen, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe enthalten können, verwendbar.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die üblichen Verbindungen und Stoffe mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Amino-, Amid-, Amido-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder zusätzliche C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Vinylether und Vinylester, mit 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Vinylaromaten, wie Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 20, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Butan-1,4-dioldiacrylat, Hexan-1,6-dioldiacrylat, Nitrile oder Amide der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, Malein- und Fumarester von Alkoholen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Fumarsäurediethylester sowie N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol und Allyl-ester wie Diallylphthalat.

Als photopolymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind beispielsweise geeignet: ungesättigte Polyester, hergestellt aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, durch Umsetzung mit Alkandiolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bisphenol A; Epoxidacrylate, hergestellt aus

Acryl- oder Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Diglycidethern und Urethanacrylate (z.B. hergestellt aus Hydroxyalkylacrylaten und Polyisocyanaten) sowie Polyesteracrylate (z.B. hergestellt aus hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacrylsäure).

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammensetzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann geläufig ist, können in bekannter Weise gesättigte und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, Paraffin, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe und Glasfasern sowie Stabilisatoren gegen thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.

Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt. Art und Menge der Zusätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinoxidverbindungen werden dabei im allgemeinen in einer Konzentration von 0,01 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.%, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse eingesetzt. Sie können gegebenenfalls mit Beschleunigern kombiniert werden, die den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photopolymerisation beseitigen.

Solche Beschleuniger bzw. Synergisten sind beispielsweise sekundäre und/oder tert. Amine, wie Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Triethylamin, Triethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester, Benzyl-dimethylamin, Dimethylaminoethylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-phenylglycin und analoge, dem Fachmann bekannte Verbindungen. Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen wie 2-Chlormethylnaphthalin, 1-Chlor-2-chlormethyl-naphthalin sowie gegebene



5      "nenfalls Radikalbildner, wie sie im allgemeinen als Initiatoren für die thermische Polymerisation eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Azo-Verbindungen sowie C-C-labile Verbindungen, die in Mengen von bis zu 15 Gew.%, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse, zugesetzt werden können und dem Fachmann bekannt sind.

10      Ferner können die Acylphosphinoxidverbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit der oben bezeichneten Synergisten und Beschleuniger, bzw. in Kombination mit anderen Photoinitiatoren zur Lichthärtung von Überzügen, Lacken, Druckfarben oder für photosensible Aufzeichnungsmaterialien, wie z.B. photopolymerisierbare Druckplatten und in styrolischen Polyesterharzen eingesetzt werden. Solche Photoinitiatoren  
15      sind z.B. aromatische Ketone wie Benzilketale, Benzoinether, Benzoinester, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-alkyl-, chlor- oder chlor-methylsubstituierte Thioxanthone, die in der deutschen Patentanmeldung P 30 20 092.1 beschriebenen Acylphosphine sowie die aus DE-OS 28 30 927 und DE-OS 29 09 994 bekannten  
20      Acylphosphinoxide und Acylphosphinsäureester. Ferner zählen dazu aromatische Disulfide und Naphthalinsulfochloride, sowie gegebenenfalls weitere, dem Fachmann bekannte, geeignete Verbindungen.

25      Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man im allgemeinen solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruck- und -Hochdruckstrahler sowie  
30      superaktinische Leuchtstoffröhren oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können gegebenenfalls dotiert sein.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Acylphosphin-  
oxide ist, daß sie sich als Photoinitiatoren eignen, mit  
denen die Photopolymerisation mit längerwelligeren und da-  
mit ungefährlicheren Lichtquellen wie Leuchtstoffröhren  
bzw. die Härtung mit Sonnenlicht möglich ist.

Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und  
Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf  
das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie  
Liter zu Kilogramm.

Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungen sind - ohne  
dies als Beschränkung zu sehen - in Tabelle 1 angeführt.

Zum Vergleich werden die in Tabelle 2 zusammengestellten  
Verbindungen aus DE-OS 29 09 994 herangezogen.

Tabelle 1

Erfindungsgemäße  
Acylphosphinoxid-Verbindungen:

	Schmp.	Analyse		
		C	H	P
1	155 - 159°	ber.: 76.6 gef.: 75.3	6.65 6.8	8.24 7.95
2	137 - 139°	ber.: 77.23 gef.: 77.0	7.18 7.2	7.67 7.3
3	173 - 177°	ber.: 70.05 gef.: 68.8	5.84 5.8	7.87 7.6
4	116 - 120°	ber.: 77.51 gef.: 77.5	7.42 7.3	7.42 7.3
5	168 - 170°	ber.: 77.23 gef.: 77.0	7.18 7.0	7.67 7.4

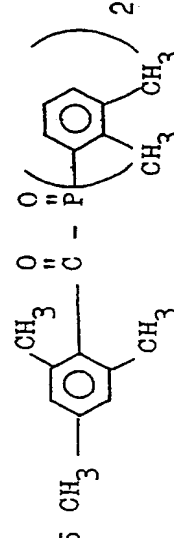
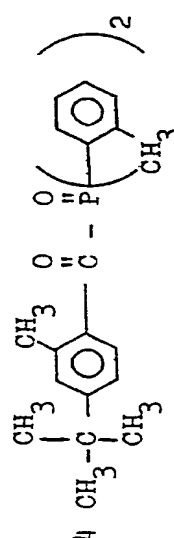
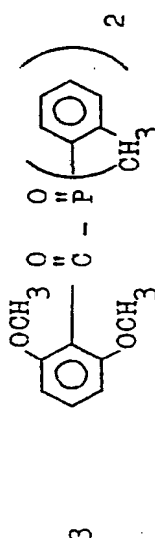
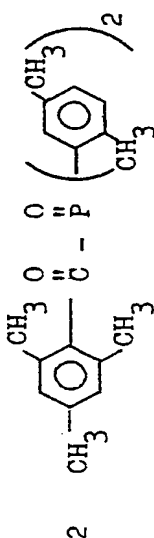
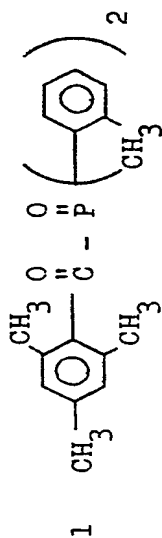


Tabelle 2

Zum Vergleich herangezogene Verbindungen nach DE-OS 29 09 994

		Schmp.	Sdp.	C	H	P
Analyse						
I		94°	-	ber.: 75.86 gef.: 75.6	6.03 6.1	8.91 8.9
II		93-108°	-	ber.: 76.58 gef.: 76.4	6.69 6.7	8.22 8.1
III		135-136°	-	ber.: 63.32 gef.: 63.0	4.59 4.6	7.42 7.2
IV		22-24°	150-3°/ 0.01 mm	ber.: 68.35 gef.: 68.1	6.65 6.6	9.81 10.5
V		<20°	114°/ 0.1 mm	ber.: 62.68 gef.: 62.5	7.84 7.8	11.57 11.2

Beispiel 1

Herstellung eines Acylphosphinoxids:

5 Zu 91,5 Gewichtsteilen 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid  
in 100 Volumenteilen Dioxan wurden bei Rückflußtemperatur  
innerhalb von 2 Stunden 122 Teile Bis(o-tolyl)-methoxy-  
phosphin zugetropft. Anschließend wurde 5 Stunden lang  
unter Rückfluß nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt,  
abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert.

10

Ausbeute 116.9 Teile (62 % d.Th.)

Schmp. 155 bis 159°

Analyse: ber.: C 76.6 % H 6.65 % P 8.24 %

gef.: C 75.3 % H 6.8 % P 7.95 %

15

Beispiel 2

20 Durch Veresterung von 143 Teilen Tetrahydrophthalsäureanhy-  
drid und 175 Teilen Maleinsäureanhydrid mit 260 Teilen Di-  
ethylenglykol wird zunächst ein ungesättigtes Polyester-  
harz erhalten, aus dem nach Zugabe von 0.01 % Hydrochinon  
eine 64prozentige Lösung in Styrol hergestellt wird.

25 Für die UV-Härtungsversuche werden zu 100 Teilen dieser  
Lösung 20 Teile Styrol, 30 Teile Titandioxid (RN 57) und  
1,5 Teile Photoinitiator zugegeben und der Lack mit einem  
Filmziehgerät (Spaltbreite 100 µm) auf eine Glasplatte auf-  
gezogen.

30 Nach etwa einminütigem Ablüften werden die Filme 20 Sekun-  
den mit Quecksilberhochdrucklampen bestrahlt (30 Watt/cm  
Bogenlänge, Philips HTQ 7), die im Abstand von 15 cm über  
dem Objekt angeordnet sind.

35

Die Durchhärtung wurde durch Messung der Pendeldämpfung nach König (DIN 53 47) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

5 In einer 2. Versuchsreihe wurde die oben beschriebene Lösung mit einem Filmziehgerät in dickerer Schicht (Spaltbreite 400  $\mu$ m) auf Glasplatten aufgezogen und wie zuvor beschrieben bestrahlt.

10 Nach der Aushärtung wurden die Filme abgezogen, mit Aceton gewaschen und die Dicke der ausgehärteten Filme bestimmt. Dieses Maß für die aushärtbare Schichtdicke ist ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt.

15 Wie die Tabelle zeigt, übertreffen die Verbindungen 1 und 4 in ihrer Härtungswirkung für pigmentierte Polyesterlacke deutlich die Vergleichsverbindungen I und IV.

### Tabelle 3

20

UV-Härtung von pigmentierten ungesättigten Polyesterharzen

Initiator	Pendeldämpfung nach König (S)	durchhärtbare Schichtdicke ( $\mu$ m)
25 1	72	170
4	70	160
I	63	100
IV	26	80

30

### Beispiel 3

Jeweils 1,5 Teile der zu vergleichenden Photoinitiatoren wurden in einer Mischung aus 56 Teilen eines Umsetzungsproduktes von Bisphenol-A-diglycidylether und Acrylsäure,

35

44 Teilen Hexandioldiacrylat, 30 Teilen Titandioxid (Rutil) und 3 Teilen Methyl-diethanolamin gelöst.

Der Lack wird mit einem Filmziehgerät (Spaltbreite 100  $\mu$ m) auf Glasplatten aufgezogen und mit einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min unter einer Quecksilberhochdrucklampe (100 Watt/cm Bogenlänge, Original Hanau Q 67 19), die im Abstand von 10 cm über dem Band angeordnet ist, gehärtet.

Die Durchhärtung wurde durch Messung der Pendeldämpfung nach König (DIN 53 147) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

In einer 2. Versuchsreihe wurden die oben beschriebenen Lacke mit einem Filmziehgerät (400  $\mu$ m) auf Glasplatten aufgezogen und wie zuvor beschrieben, jedoch bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gehärtet.

Nach der Aushärtung wurden die Filme abgezogen, mit Aceton gewaschen und die Dicke der ausgehärteten Filme bestimmt. Dieses Maß für die aushärtbare Schichtdicke ist ebenfalls in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Initiator	Pendeldämpfung (Sekunden)	härtbare Schichtdicke ( $\mu$ m)
1	60	160
2	59	160
I	55	100
II	55	90
III	56	90
IV	53	70
V	Oberfläche runzelig	20

Die Verbindung 1 und 2 übertreffen die zum Vergleich herangezogenen Verbindungen I bis V bei der härtbaren Schicht pigmentierter Lacke um 50 bis 100 %.

#### 5 Beispiel 4

Zur Messung der Härtingsaktivität wurde der Temperaturverlauf im ungesättigten Polyesterharz (UP-Harz) während der UV-Belichtung aufgezeichnet; dazu tauchte ein mit einer Wachsschicht überzogener Thermofühler, der mit einem Temperaturschreiber (® Tastotherm Script 3 N, Standardfühler T 300 der Deutschen Gulton GmbH) verbunden war, in einen mit 10 g UP-Harz gefüllten Weißblechdeckel mit einem Durchmesser von 5 cm (Schichtdicke des UP-Harzes 4,8 mm). Zur Vermeidung von Wärmeverlusten während der UV-Belichtung war der Deckel in Polyurethan-Hartschaum eingebettet. Als Strahlungsquelle diente ein UV-Feld aus 5 Leuchtstoffröhren (TLAK 40 W/05, Philips) nebeneinander. Der Abstand Strahler/UP-Harzoberfläche betrug 8,5 cm).

Aus den registrierten Temperatur-Zeitkurven wurden als charakteristische Kenngrößen für die Härtingsaktivität die Härtingszeit  $HZ_{25^{\circ}\text{C}-T_{\text{max}}}$  und die maximal erreichte Härtingstemperatur  $T_{\text{max}}$  entnommen. Als Härtingszeit gilt die Zeitspanne, in der die Probertemperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  auf  $T_{\text{max}}$  ansteigt.

Das Polyesterharz, mit dem die Beispiele und Vergleichsbeispiele durchgeführt wurden, ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte, 65prozentige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, o-Phthalsäure, Ethylenglykol und Propylenglykol-1,2 im Molverhältnis 1 : 2 : 2,3 : 0,70. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 50.



Tabelle 5

Härtungsaktivität verschiedener Verbindungen

5	Verbindung	Härtungsaktivität	
		$\text{HZ}_{25^\circ - T_{\max}}$	$T_{\max}$
10	I	4 Minuten 45 sec	125°
	II	4 Minuten 38 sec	101°
	III	4 Minuten 53 sec	103°
	IV	7 Minuten 08 sec	112°
	V	8 Minuten 30 sec	103°
	1	4 Minuten 23 sec	122°
	2	5 Minuten 00 sec	121°
	3	5 Minuten 38 sec	108°
15			

Beispiel 5

20 In einem Bindemittel aus 65 Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Bisphenol-A-glycidether und Acrylsäure, 35 Teilen Hexan-1,6-dioldiacrylat werden 3 Teile Photoinitiator gelöst. Die fertige Mischung wird auf Glasplatten in einer Schicht von 60  $\mu\text{m}$  Dicke aufgerackelt und in 10 cm Abstand unter einer Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 80 W/cm

25 Bogenlänge) vorbeigeführt. Die Reaktivität ist als die maximal mögliche Transportbandgeschwindigkeit angegeben, bei der noch eine nagelharte kratzfest Aushärtung des Überzuges erzielt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

30

Beispiel 6

Zu einem nach Beispiel 4 hergestellten Lack werden 3 % Methyldiethanolamin gegeben. Anschließend wird wie in Beispiel 4 auf Glasplatten aufgezogen und belichtet. Die Er-

35

Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Danach läßt sich die Härtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen durch Zusatz eines Aminbeschleunigers erhöhen.

5

Tabelle 6

Photo- initiator	maximale Transportbandgeschwindig- keit in m/min		
	unter Luft	unter Intert- gas	unter Luft, bei Zusatz von 3 % Methyl- diethanolamin
1	12	150	53
2	15	150	55
3	15	140	53

10

15

20

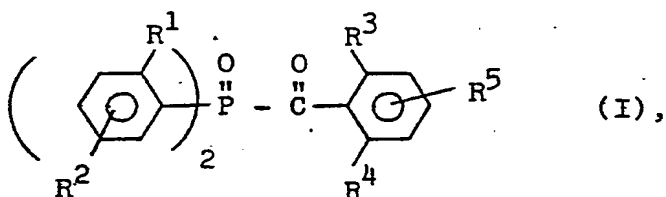
25

30

35

Patentansprüche

1. Acylphosphinoxide der allgemeinen Formel (I)



wobei

R<sup>1</sup> für eine Methyl- oder Ethylgruppe,

R<sup>2</sup> für eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Chloratom, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom stehen,

R<sup>3</sup> und

R<sup>4</sup> untereinander gleich oder verschieden sind und für eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Chloratom und

R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Alkoxy- oder Alkylthiogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen.

2. Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der durch R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> substituierte Phenylrest ein 2-Methylphenyl- oder ein 2,5-Dimethylphenylrest ist.

3. Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der durch  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  substituierte Phenylrest ein 2,5-Dimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,3,6-Trimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl-, 2,6-Bis(methylthio)-phenyl-, ein 2,6-Dimethyl-4-tert.-butylphenyl- oder ein 2,6-Dimethyl-4-octylphenyl-Rest ist.
4. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1 bis 3, als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.
5. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 4, in Kombination mit sekundären oder tertiären Aminen.
6. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 1 bis 3, als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Überzugsmitteln, Lacken, Druckfarben und Aufzeichnungsmaterialien, wobei diese den Photoinitiator in einer Konzentration von 0,01 bis 15 Gewichtsprozent enthalten.
7. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, zur Herstellung von Kunststoffmassen auf Basis ungesättigter Polyesterharze, die gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, insbesondere Glasfasern und/oder Füllstoffe enthalten.
8. Verwendung nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Photoinitiatoren Acylphosphinverbindungen der allgemeinen Formel (I) in Kombination mit Verbindungen aus der Gruppe der Benzilketale, Benzoinether, Benzoinester,  $C_1$ - bis  $C_4$ -alkyl-, chlor- oder chlormethyl-substituierten Thioxanthone, aromatischen

Disulfide, Naphthalinsulfochloride, Acylphosphine, Acylphosphinsäureester, Acylphosphinsulfide und andere, von den Acylphosphinoxiden gemäß Anspruch 1 verschiedene Acylphosphinoxide, eingesetzt werden.

5

9. Verwendung der Acylphosphinverbindungen nach Anspruch 5 bis 8, in Kombination mit Initiatoren für die thermische Polymerisation.

10

15

20

25

30

35

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**